

240...280 В и улучшить их по сравнению с известными в литературе способами.

Проведенные исследования показали, что способ электрохимического полирования деталей из хромоникелевых сталей в режиме нестационарного электролиза позволяет достичь при обработке деталей из нержавеющей стали 12Х18Н10Т среднеа-

рифметического значения параметра шероховатости 0,062 мкм, что на 21 % меньше, чем было получено по известному ранее способу полирования [5]. Максимально возможная отражательная способность поверхности согласно приведенному выше способу, улучшена по сравнению с аналогом [5] примерно в 1,3 раза и составляет $\gamma=38,3 \cdot 10^{-3}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование: Теория и практика. Влияние на свойства металлов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд., 1987. – 232 с.
2. Папилов Л.Я. Электрофизическая и электрохимическая обработка материалов. – М: Машиностроение, 1982. – 399 с.
3. Дураджи В.Н., Брянец И.В., Товарков А.К. Исследование эрозии анода при воздействии на него электролитной плазмы // Электронная обработка материалов. – 1978. – № 5. – С. 13–17.
4. Пат. 2118412 РФ. МПК⁸ C25F 3/24. Способ электрохимического полирования изделий из хромоникелевых сталей / А.С. Ста-
- вышенко, П.Е. Наук, С.В. Скифский. Заявитель и патентообладатель Тюменский государственный нефтегазовый университет. – 97106310/02; заявл. 24.04.97; опубл. 27.08.98, Бюл. № 24. – 11 с.: ил.
5. А.с. 1700110 СССР. МКИ³ C25F 3/16. Способ полирования изделий из хромоникелиевых сталей / В.К. Станишевский, Л.М. Семенов, В.Н. Тихоновский, А.А. Кособуцкий, А.Э. Паршута, В.А. Хлебцевич, Л.С. Величко. Заявитель Белорусский политехнический институт. – № 4131156/02; заяв. 03.07.86; опубл. 23.12.91, Бюл. № 47. – 3 с.

Поступила 25.12.2008 г.

УДК 665.633

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПАУНДИРОВАНИЯ ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ С УЧЕТОМ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ

А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Ю.А. Смышляева

Томский политехнический университет
E-mail: julep@sibmail.com

Изложен новый подход к расчету процесса приготовления товарных бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы. Выполнен анализ влияния межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси на неаддитивность их свойств с учетом особенностей заводских технологий и состава перерабатываемого сырья.

Ключевые слова:

Математическое моделирование, процесс компаундирования, товарный бензин, октановое число, межмолекулярное взаимодействие, дипольный момент.

В схеме современного нефтеперерабатывающего завода всегда присутствует процесс компаундирования товарных бензинов. Этот процесс обеспечивает получение высокооктанового бензина, отвечающего требованиям ГОСТ. В то же время для повышения качества получаемого бензина и его выхода постоянно ведётся поиск путей совершенствования технологии данного процесса, новых композиций смесения на основе октаноповышающих присадок и добавок. В настоящее время эту задачу пытаются решать как экспериментальными способами (использование высокооктановых компонентов; применение антидетонационных присадок и т. д.), так и методами математического описания оптимизации данного процесса с разработкой систем автоматизации [1, 2]. Оптимизация процесса компаундирования затрудняется отклонением от аддитивности ряда физико-химических свойств компонентов смесей (энтальпийные и энтропий-

ные свойства, испаряемость, детонационная стойкость), а также постоянно меняющимся составом сырья. Принципиальное сокращение времени на компаундирование и повышение эффективности этой стадии становится возможным при использовании метода математического моделирования на физико-химической основе, реализованного в виде компьютерной системы.

Методики расчета октановых чисел

В настоящее время все методики расчета октановых чисел (ОЧ) подразделяются на эмпирические, основанные на статистической обработке опытных данных, и химические, основанные на учете механизма взаимодействия углеводородов, присадок и добавок. Последние обладают рядом преимуществ и позволяют более точно рассчитать ОЧ товарных бензинов, основываясь на физико-

химической сущности процесса компаундирования, а также позволяют прогнозировать новые эффективные топливные композиции.

К основным методикам расчета ОЧ можно отнести методики, основанные на:

- учета покомпонентного и группового углеводородного состава;
- физико-химических показателей;
- реакционной способности компонентов смеси.

Методики расчета ОЧ, основанные на учете покомпонентного и группового углеводородного состава. Первые работы в этом направлении относятся к шестидесятым годам прошлого века. В них для расчета ОЧ были использованы линейные зависимости, а также формулы, базирующиеся на покомпонентном и групповом углеводородном составе x_i бензина. Дальнейшее развитие этого рода методов было осуществлено в работе [3], в которой октановые числа смесей рассчитывались по более сложным зависимостям.

В 80-е гг. XX в. приобрели широкое использование зависимости для описания процессов смешения с помощью полиномов второго и третьего порядков следующего вида:

$$ОЧ_{смеси} = \sum_i \alpha_i x_i + \sum_{i,j} \alpha_{ij} x_i x_j + \sum_{i,j,k} \alpha_{ijk} x_i x_j x_k,$$

где α_i , α_{ij} , α_{ijk} — коэффициенты, полученные с помощью уравнений регрессии, построенных по приготовленным в лаборатории бензиновым смесям с использованием симплекс-решетчатого планирования эксперимента [4].

Хотя данные модели позволяют достаточно точно рассчитать октановое число смеси, практическое их использование при оперативном компаундировании бензинов на нефтеперерабатывающих заводах связано со значительными трудностями, обусловленными большим числом коэффициентов.

Методики расчета октановых чисел бензинов на основе физико-химических показателей. Октановое число является показателем, косвенно отражающим химический состав топлива, и может быть рассчитано по физико-химическим показателям качества моторного топлива.

В работе [5] были проанализированы корреляционные связи между октановым числом и физико-химическими показателями качества бензина прямой перегонки из смеси восточных и ухтинских нефтей и являющегося одним из массовых компонентов автомобильных бензинов А-72, А-76.

Исследовались основные, измеряемые на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ), показатели качества — 12 показателей. Анализ коэффициентов парных корреляций показал, что существенные корреляции наблюдаются между октановым числом и показателями фракционного состава, давлением насыщенных паров, плотностью. В работах [4, 5] были предложены формулы расчета на основе зависимостей октановых чисел от различных

показателей (фракционного состава, давления насыщенных паров, плотности, содержания серы, показателя преломления и т. д.), представленные в виде уравнений линейной регрессии.

Общий недостаток данных формул — значения коэффициентов должны быть определены для каждой конкретной установки и пересчитываться при существенном изменении углеводородного сырья.

Методики расчета октановых чисел бензинов на основе реакционной способности компонентов смеси. При производстве бензинов смешением фракций различных процессов большое значение имеют так называемые октановые числа смешения, которые отличаются от действительных октановых чисел отдельных компонентов. Октановые числа смешения не являются постоянными даже для пар компонентов стабильного группового углеводородного состава, так как в зависимости от концентрации индивидуального углеводорода в бинарной смеси изменяются и его октановые числа смешения [6].

На практике часто октановые числа смесей рассчитывают по правилу аддитивности, т. е. суммируя произведения октанового числа каждого компонента на долю его в смеси. Однако простой расчет показывает, что погрешность в таких случаях превышает допустимую, согласно требованиям к повторяемости моторного метода ГОСТ 511-82 (табл. 1).

Таблица 1. Октановые числа стабильного катализата для установки ЛЧ-1000

Дата	Экспериментальные данные		Расчетные данные по закону аддитивности		Погрешность	
	ОЧИ	ОЧМ	ОЧИ	ОЧМ	ОЧИ	ОЧМ
01.07.2008	96,0	86,1	86,3	76,8	9,7	9,3
05.07.2008	95,9	86,0	88,8	76,7	7,1	9,3
10.07.2008	91,2	82,9	80,1	79,6	11,1	3,3
15.07.2008	89,8	77,8	81,2	69,5	8,6	8,3
25.07.2008	88,5	78,7	78,6	69,2	9,9	9,5
30.07.2008	87,0	76,8	79,3	67,6	7,7	9,2
01.08.2008	88,9	79,6	78,8	70,9	10,1	8,7
05.08.2008	89,8	78,9	79,6	71,2	10,2	7,7
10.08.2008	90,8	80,4	80,9	72,1	9,9	8,3
31.08.2008	94,1	82,1	84,3	71,6	9,8	10,5

Нами предпринята попытка описать природу процесса компаундирования, на основании анализа причин отклонения октановых чисел смешения. Впервые в работах А.М. Бутлерова было указано, что свойства атомов и молекул, находящихся в составе молекулы какого-либо соединения, отличаются от свойств их в свободном состоянии, то есть что атомы и молекулы взаимно влияют друг на друга, изменяя свои свойства. Энергия связи между двумя молекулами, в свою очередь, зависит от вида и природы молекул, связанных друг с другом. Существенную роль на взаимное влияние молекул оказывают силы Ван-дер-Ваальса. Как известно, эти силы имеют три составляющие: ориентационное, индукционное и дисперсное взаимодействие.

Ориентационное взаимодействие проявляется, если вещество состоит из полярных молекул – диполей. Чем более полярны молекулы, тем сильнее они притягиваются и тем сильнее ориентационное взаимодействие. Для углеводородов бензиновой фракции характерно неравномерное распределение электрических зарядов в молекуле. В одной части молекулы могут преобладать положительные заряды, а в другой отрицательные. Дипольный момент является численным выражением поляризации молекул. При этом можно учитывать тот факт, что наличие диполя у молекулы приводит к тому, что определенные взаимные расположения одной молекулы относительно другой являются более устойчивыми, по сравнению с остальными. Анализ углеводородного состава бензинов показал, что наибольшей полярностью обладают ароматические углеводороды.

Таким образом, можно сделать вывод, что неаддитивность октановых чисел нефтяных фракций со значительным содержанием таких углеводородов можно объяснить тем, что они в силу своей полярности склонны к межмолекулярному взаимодействию, которое приводит к изменению конфигураций молекул. Как известно, октановые числа напрямую зависят от размера и структурной формы молекул. На основе экспериментальных данных выявлена зависимость отклонения октановых чисел смешения от концентрации углеводородов, наиболее склонных к межмолекулярному взаимодействию:

$$B = \alpha \sum_i C_i \cdot D^n,$$

где C_i – концентрация углеводородов в смеси, α и n – кинетические коэффициенты, определяющие зависимость интенсивности межмолекулярных взаимодействий от дипольного момента D . Отличие данной зависимости заключается в том, что коэффициенты α и n определяются индивидуально для каждого углеводорода, соответственно не требуется их пересчет при изменении состава сырья или углеводородного состава компонентов компаундирования.

Представление первого слагаемого разложения в бесконечный ряд с последующим учетом наиболее значимых членов позволяет дать численную интерполяцию данному виду взаимодействия.

В результате мы получаем формулу для расчета октанового числа смеси:

$$ОЧ_{смеси} = \sum_i ОЧ_i \cdot C_i + C_i \cdot B.$$

Кинетические коэффициенты рассчитывались по экспериментальным данным решением обратной задачи, то есть изучение взаимодействия между молекулами, исходя из их влияния на макроскопические характеристики многокомпонентных систем [4]. Значения кинетических коэффициентов α и n для бензола составляет 1,376 и 0,691, а для толуола 1,417 и 0,517 соответственно.

Результаты и их обсуждение

На основе вышеизложенной методики, учитывающей природу неаддитивности октановых чисел смеси, была разработана компьютерная программа NewCompaund, позволяющая рассчитать октановые числа товарных бензинов, полученных методом компаундирования. Основной интерфейс программы представлен на рисунке.

С целью оценки адекватности данной математической модели по экспериментальным данным были проведены расчеты октановых чисел отдельных фракций (прямогонного бензина, стабильного катализата, бокового погона К-202, пентан-гексановой фракции) по данным промышленных установок различных НПЗ.

Результаты расчетов октановых чисел по моторному и исследовательскому методам приведены в табл. 2–4.

Таблица 2. Октановые числа (по моторному методу) отдельных фракций установки риформинга Л-35-11/1000 (ЛК-6У)

ОЧ сырья		ОЧ _{экс.} – ОЧ _{расч.}	ОЧ стабильного катализата		ОЧ _{экс.} – ОЧ _{расч.}	ОЧ бокового погона		ОЧ _{экс.} – ОЧ _{расч.}
Эксп.	Расч.		Эксп.	Расч.		Эксп.	Расч.	
52,0	51,93	0,07	85,8	85,40	0,40	75,3	75,57	0,27
53,0	52,23	0,77	85,0	84,59	0,41	76,0	76,30	0,30
53,7	54,04	0,34	84,4	84,64	0,24	76,6	76,70	0,10
52,0	51,34	0,66	86,0	85,37	0,63	77,7	77,90	0,20
52,2	52,26	0,06	83,3	83,31	0,01	76,5	76,51	0,01
54,0	53,53	0,47	84,0	83,36	0,64	76,9	77,14	0,24
52,8	53,32	0,52	83,2	82,24	0,96	78,3	77,50	0,80
52,0	52,37	0,37	82,0	81,98	0,02	77,4	77,37	0,03
53,0	52,27	0,73	82,9	82,47	0,43	76,5	76,05	0,45

Таблица 3. Октановые числа стабильного катализата Омского НПЗ

ОЧ по и.м. стабильного катализата		ОЧ _{экс.} – ОЧ _{расч.}	ОЧ по м.м. стабильного катализата		ОЧ _{экс.} – ОЧ _{расч.}
Эксп.	Расч.		Эксп.	Расч.	
89,6	89,53	0,07	81,0	80,48	0,52
88,3	88,42	0,12	81,3	80,66	0,64
91,0	91,19	0,19	82,5	81,76	0,74
93,0	93,04	0,04	84,6	84,16	0,44
90,9	90,95	0,05	83,2	83,24	0,04
92,5	93,01	0,51	84,6	83,85	0,75
93,6	93,63	0,03	85,3	84,63	0,67
85,2	86,00	0,80	79,5	78,91	0,59

и.м. – исследовательский метод; м.м. – моторный метод

Анализ результатов, полученных по данным Ачинского и Омского НПЗ, показал, что предложенная компьютерная система позволяет рассчитывать ОЧ с погрешностью, не превышающей одного пункта (табл. 1, 2), что соответствует требованиям к повторяемости моторного метода (ГОСТ 511-82).

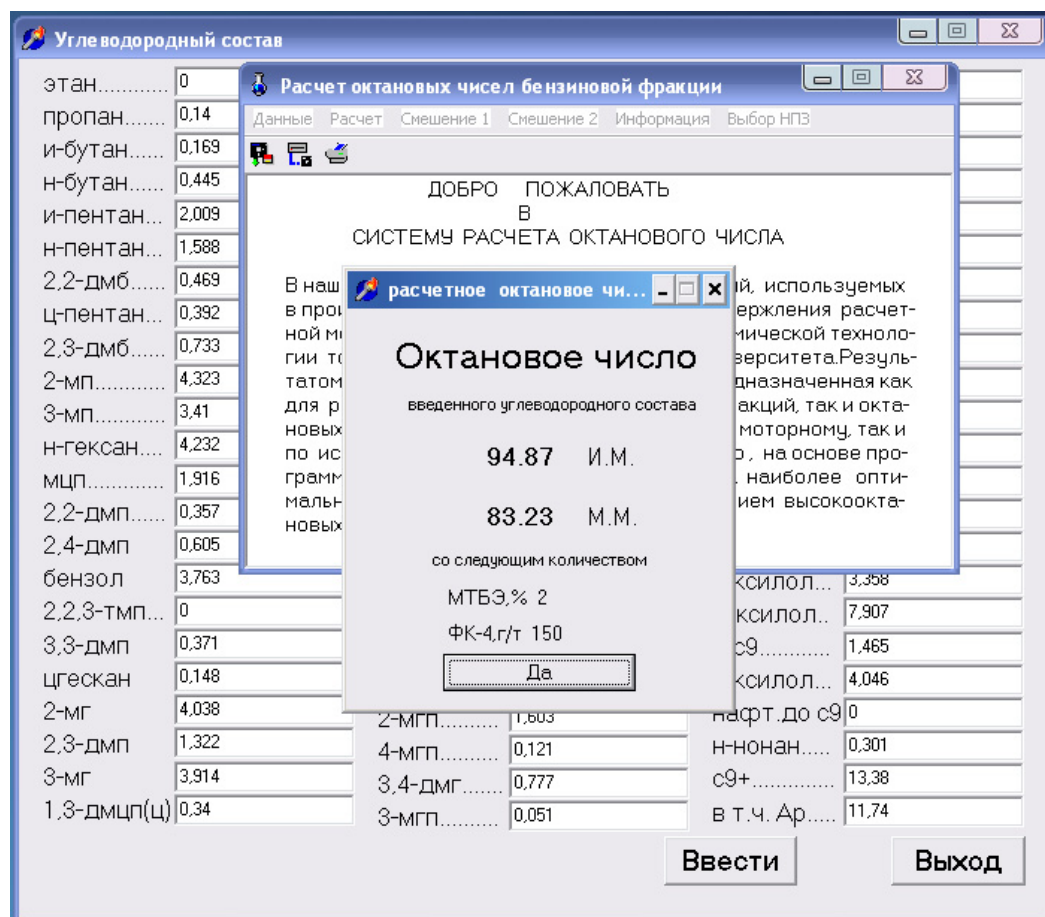


Рисунок. Интерфейс программы NewCompaund

Таблица 4. Октановые числа бензиновых фракций по данным Ангарского НПЗ

Состав	ОЧ по и.м.		ОЧ _{экс.}		ОЧ по м.м.		ОЧ _{экс.}	
	Эксп.	Расч.	ОЧ _{расч.}	Эксп.	Расч.	ОЧ _{расч.}	Эксп.	Расч.
Бензин	96,1	98,83	2,73	84,1	88,08	3,98		
Стаб. бензин	90,2	86,36	3,84	81,7	76,89	4,81		
Бензин кат. крекинга	88,7	86,52	2,18	80,2	77,12	3,08		
Гидрост. бензин	–	92,57	–	87,0	82,76	4,24		
Стаб. катализат	–	92,83	–	83,5	83,25	0,25		
Сырье	–	60,86	–	52,1	49,23	2,87		

Для бензиновых фракций Ангарского НПЗ наблюдается значительное отклонение расчетных значений ОЧ от экспериментальных (табл. 3). Данную погрешность можно объяснить тем, что предложенная математическая модель расчета ОЧ учитывает межмолекулярное взаимодействие только ароматических углеводородов, в то время как бензиновые фракции Ангарского НПЗ содержат значительные количества олефиновых углеводородов. Был сделан вывод, что содержание олефинов в смеси, молекулы которых также являются полярными, приводит к отклонению от аддитивности октановых чисел смеси. В связи с этим была получена формула для расчета октановых чисел таких смесей, учитывающая неаддитивность при смешении олефиновых углеводородов.

$$B = \sum_i \alpha_i \cdot C_{oli} \cdot D_i^n,$$

где C_{oli} – концентрация олефинов в смеси; D_i – дипольный момент i -го олефина.

Таким образом, обобщенная формула расчета октановых чисел фракций, содержащих ароматические и олефиновые углеводороды будет иметь следующий вид:

$$ОЧ_{смеси} = \sum_i ОЧ_i \cdot C_i + C_{ap} \cdot B_{ap} + C_{ol} \cdot B_{ol}.$$

Внесение олефиновых углеводородов в базу данных позволяет проводить расчет смешения фракций не только каталитического риформинга, но и других процессов нефтепереработки. Разработанная компьютерная система дает возможность корректировать октановые числа топливных композиций, рассчитанных по закону аддитивности.

Заключение

Предложена методика расчета октановых чисел смешения, не только учитывающая, но и объясняющая природу возникновения отклонений от аддитивности октановых чисел смеси. На ее основе разработана компьютерная программа для ком-

паундирования товарных бензинов, позволяющая проводить оценку октановых чисел товарного бензина на выходе после узла смешения. Поскольку полученные расчетные кинетические коэффициенты индивидуальны для каждого углеводорода, программа не требует постоянного их пересчета и остается чувствительной к изменениям состава сырья. Использование программы позволяет опти-

мизировать компаундируемые потоки и выбирать необходимое количество присадок и добавок для получения товарного бензина заданной марки. Погрешность расчетов компьютерной системы не превышает одного пункта, что соответствует требованиям ГОСТ 511-82 о воспроизводимости результатов определения октанового числа по моторному методу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисицын Н.В., Гошкин В.П., Поздьяев В.В., Кузичкин Н.В. Методология построения системы оптимального компаундирования товарных нефтепродуктов // Химическая промышленность. – 2003. – № 8. – С. 15–20.
2. Поздьяев В.В., Сомов В.Е., Лисицын Н.В., Кузичкин Н.В. Оптимальное компаундирование бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. – № 10. – С. 53–57.
3. Киселев Б.Д., Горелова Н.Л. Расчет октановых чисел прямых бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1982. – № 3. – С. 10–12.
4. Жоров Ю.М., Гуреев А.А., Смидович Е.В. Производство высокооктановых бензинов. – М.: Химия, 1981. – 219 с.
5. Левин И.А., Попов А.А., Энглин Б.А. Определение октановых чисел бензинов прямой перегонки по их физико-химическим показателям // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1985. – № 5. – С. 10–12.
6. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Физико-химические и технологические основы. – Томск: STT, 2000. – 192 с.

Поступила 27.11.2008 г.

УДК 66.011

ФОРМАЛИЗАЦИЯ СХЕМЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ АЛКАНОВ C_9 – C_{14} НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Е.В. Францина, Ю.И. Афанасьева, А.А. Функ, Е.Н. Ивашкина, А.В. Кравцов

Томский политехнический университет
E-mail: evf86@sibmail.com

На основе квантово-химических расчетов показана термодинамическая вероятность протекания химических реакций в процессе дегидрирования высших алканов C_9 – C_{14} и предложен уровень формализации механизма превращений на платиновом катализаторе. Составленная схема превращений стала основой кинетической модели процесса дегидрирования высших алканов C_9 – C_{14} на платиновом катализаторе, позволяющей учесть влияние химического состава сырья на эффективность его работы.

Ключевые слова:

Дегидрирование, углеводороды, квантово-химические расчеты, термодинамика, моделирование, линейный алкилбензол.

Начиная с 60-х гг. XX в. в мире резко возросли потребности в различных моющих веществах, которые используются для бытовых нужд и в промышленности. В связи с этим увеличилось производство основного компонента синтетических моющих средств. В настоящее время таковыми являются линейные алкилбензолы и линейные алкилбензолсульфонаты [1]. Для их производства используют до 75 % от общего потребления алканов [2].

Основным методом производства линейных алкилбензолов, используемым в промышленности, является дегидрирование *n*-алканов в алкены в присутствии нанесенных платиновых катализаторов с последующим алкилированием ими бензола. Полученные этим способом алкилбензолы и алкилбензолсульфонаты обладают удовлетворительной скоростью биохимического разложения в

сточных водах, вследствие чего не загрязняются водоемы и не нарушается работа очистных сооружений.

Для повышения эффективности процесса получения *n*-алканов разрабатываются новые катализаторы дегидрирования *n*-алканов, увеличивающие длительность рабочего цикла, а также проводится поиск оптимальных технологических параметров проведения процесса (температура, давление, мольное соотношение водород/сырье и т. д.). Перечисленные выше приемы относятся к типу экспериментальных и требуют крупных экономических вложений и длительного времени. В настоящее время для решения подобных задач используют методы математического моделирования и разработанные на их основе технологические моделирующие системы [3]. Успех применения этих методов